

10/505141

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143687

(P2001-143687A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-321088

(22) 出願日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 梶浦 嘉夫

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用正極

(57) 【要約】

【課題】 高容量と優れたサイクル特性を与える非水系二次電池用正極を提供する。

【解決手段】 リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質の焼結体であって、空孔率が15～60%、かつ、導電率が0.1 m S / c m以上である正極を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質の焼結体であって、空孔率が 15～60%、かつ、導電率が 0.1 mS/cm 以上である非水系二次電池用正極。

【請求項 2】 a) リチウム遷移金属酸化物粉末からなる正極材料にバインダー及び溶剤とを加えて塗液を調製する工程と、

b) 上記塗液を基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を調製する工程と、

c) 上記塗膜を大気雰囲気下で焼成して、正極材料を焼結させる工程とを含む請求項 1 記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項 3】 上記塗液を調製する工程において、熱分解して空孔を付与する空孔形成剤を加える請求項 2 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量で優れたサイクル特性を与える非水系二次電池用正極に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、高エネルギー密度の期待できるリチウム二次電池が注目され、その中でも特に省スペースな薄型の角型電池の需要が高まっている。

【0003】しかし、電極中には、バインダー、導電材といった本来電極の容量に寄与しないものが含まれているため、体積当たりの電池容量を制限するという問題がある。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つの手段として、電極を実質的に活物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を活物質からなる焼結体で構成すると、バインダを含まず、さらに導電材を不用又は少量に減らすことができるため、活物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができる。例えば、特開平 8-180904 号公報にはリチウム遷移金属酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。それによれば、リチウム遷移金属酸化物の粉末あるいはその原料粉末を金型を用いてプレス成型し、その成型体を酸素存在下で、所定温度で焼成することにより焼結体が得られている。しかし、この焼結体は、導電性が不十分であり、正極としての性能は満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の薄型化のためには、厚みの大部分を占める正極及び負極の厚さを低減することが有効である。焼結体からなる正極の厚さを低減しようとする、所定容量を確保するため、焼結体の面積を大きくする必要がある。しかしながら、プレス成型法を用いた場合、焼結体の面積を大きく

するため、金型の面積を大きくすると、金型内にリチウム遷移金属酸化物の粉末あるいはその原料粉末を均一に充填することが困難になり、成型体の厚さや密度が不均一となる。そのため、焼結反応が成型体内部で均一に進行せず、焼結体の密度に分布が生じ、このような焼結体を電極として電池に用いると、電池容量やサイクル特性が低下するという問題があった。また、焼結が不十分な領域があると、その領域では焼結体を構成する一次粒子間の結着力が低下して焼結体の機械強度が低下し、充放電中に電極の崩壊が起き易くなり、電池容量やサイクル特性が低下するという問題があった。

【0006】そこで、本発明は、上記問題を解決し、より大面積で、高容量と優れたサイクル特性を与える非水系二次電池用正極を提供することを課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、成型体の代りに塗膜を用いることにより、大面積であっても正極に用いる焼結体の厚さや密度をより均一にすることができ、また、導電率が焼結体を構成する一次粒子間の結着力を示す指標となりうることを見出し、導電率の高い焼結体を用いることにより、十分な機械強度が得られることを見出して、本発明を完成させたものである。

【0008】すなわち、本発明の正極は、リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質の焼結体であって、空孔率が 15～60%、かつ、導電率が 0.1 mS/cm 以上であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の正極の製造方法は、a) リチウム遷移金属酸化物粉末からなる正極材料にバインダー及び溶剤とを加えて塗液を調製する工程と、b) 上記塗液を基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を調製する工程と、c) 上記塗膜を大気雰囲気下で焼成して、正極材料を焼結させる工程とを含むことを特徴とする。

【0010】本発明の製造方法によれば、リチウム遷移金属酸化物粉末からなる正極材料を含む塗膜を形成することにより、大面積であってもリチウム遷移金属酸化物粉末を塗膜中に均一に分散保持することができる。そのため、プレス成型法による成型体を用いる場合に比べ、焼結体の厚さや密度をより均一にすることができる。プレス成型法では、粉末粒子が成型時に不均一に充填され易く、その場合、焼結は粒子が密に充填している所で速く進行するため、その密に充填している部分が早く収縮し粒子成長も早く、厚さや密度が不均一となる。また、本発明の正極は、実質的に活物質のみからなるため、焼結体を構成する一次粒子間の結着力が導電性に反映する。そのため、0.1 mS/cm 以上の導電率を有する焼結体は一次粒子間の結着力が強く、充放電により体積が膨張・収縮しても、一次粒子の脱落や電極の崩壊を起こすことがない。

【0011】また、本発明では、塗膜中に所定量の空孔形成剤を存在させて焼成することもできる。空孔形成剤

を、大気雰囲気、加熱処理により酸化・分解することにより、イオンの通り道として有効な連通孔を形成できるため、イオンの濃度分極を抑制できる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の正極は、リチウム二次電池に好適に用いることができる。以下、リチウム二次電池についての実施の形態について説明する。

【0013】本発明の正極に用いるリチウム遷移金属酸化物は、公知の何れの方法も用いることができるが、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 等を用いることが好ましい。原料となるリチウム及び遷移金属の化合物としては、それぞれの水酸化物、酸化物、硝酸塩及び炭酸塩が挙げられる。

【0014】リチウム遷移金属酸化物の焼結体は、以下の方法で調製できる。すなわち、リチウム遷移金属酸化物の粉末あるいはリチウム遷移金属酸化物の原料粉末をバインダーとともに溶媒中に分散して塗液を調製し、この塗液を基材に塗布し、溶剤を除去した後、大気雰囲気

で焼成して焼結させる。ここで、溶剤を除去した後、塗膜を基材から剥離してから大気雰囲気

で焼成した方が、焼成時に塗膜が歪んで反ることがないので好ましい。基材としては、有機ポリマーのフィルム又はシート、金属の箔や板が挙げられるが、有機ポリマーのフィルムが好ましい。また、大面積であっても均一な焼結体

が得られるという本発明の特徴を発揮させる観点から、焼結体は好ましくは $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 以上で、特に好ましくは $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 以上である。

【0015】ここで、焼成温度は、バインダーが完全に酸化・分解する温度で、 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、焼成時間は $0.1 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 50$ 時間である。

【0016】また、バインダーとしては、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂もしくはエラストマー、さらにフッ化ビニリデン、フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等の単独又は共重合体を用いることができる。

【0017】また、イオンの通り道として有効な連通孔を形成するために、空孔形成剤を用いることもできる。空孔形成剤としては、塗液調製時の溶剤に不溶の材料であって、大気雰囲気下、少なくとも、バインダーの熱分解温度と同等の温度で完全に酸化・分解する材料、例えば、ナイロン、アクリル、アセテート、ポリエステルなどの有機短繊維（直径 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ ）又は直径 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート（PMMA）等の有機ポリマー粒子を用いることができる。

【0018】また、得られる正極の空孔率は、好ましく

は $15 \sim 60\%$ であり、より好ましくは $30 \sim 50\%$ である。 $0.1\text{mS}/\text{cm}$ 以上の導電率及び正極材料の充填密度を確保しながら、電解液の浸透性を一層向上させ、イオンの濃度分極を抑制できる。ここで言う空孔率は開気孔率であり、以下に述べるアルキメデス法により測定したものである。アルキメデス法：元のサンプル重量を W_1 、水中で減圧又は煮沸し、気孔中の空気を追い出し、冷却し水中で測定した重量を W_2 、水中から取り出し、表面だけ拭って水滴を取って測定した重量を W_3 とすると、

空孔率＝見かけ気孔率（開気孔率）

$$= (W_3 - W_1) / (W_3 - W_2) \times 100$$

で求められる。

【0019】また、正極に用いる焼結体の導電率は、好ましくは $0.1\text{mS}/\text{cm}$ 以上、より好ましくは $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上である。焼結体を構成する一次粒子間の結着力がより強固になり、電極の機械強度がより向上する。

【0020】また、本発明の正極は、以下に述べる負極活物質や非水電解質を用いて非水系二次電池を構成することができる。負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の負極活物質として公知の何れの方法も使用でき、例えば、天然黒鉛、コークスやガラス状炭素等の炭素材料、ケイ素、金属リチウム、及びアルミニウム等の金属リチウムと合金を形成可能な金属等を挙げることができる。

【0021】また、非水電解質としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の有機溶媒に電解質として LiPF_6 等のリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。

【0022】

【実施例】実施例1. 正極の形成は、以下の方法で行なった。すなわち、 LiCoO_2 60重量部に対し、バインダーとしてポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製 BM-S）3.4重量部、可塑剤としてジオクチルアジペート0.85重量部、トルエン／1-ブチルアルコール＝4／1（体積比）混合溶媒28重量部を混合し、ボールミルで24時間混練した。この塗液をシリコン処理した厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムに塗布し、 80°C で20分乾燥して縦 $300 \times$ 横 150mm の塗膜を得た。この塗膜を縦 $20 \times$ 横 40mm に裁断し、ポリエステルフィルムから剥離して、大気雰囲気下 900°C で10時間焼成を行い、厚さ $300\mu\text{m} \pm 3\%$ 、空孔率41%の LiCoO_2 の焼結体からなる正極を得た。焼成前後の収縮率 $\{= 1 - (\text{焼成後の縦の長さ} / \text{焼成前の縦の長さ})\}$ は、約7%であった。この正極の導電率を、以下に述べる方法で測定したところ、 $13\text{mS}/\text{cm}$ であった。

【0023】焼結体の導電率は、4端子法で測定した。

すなわち、焼結体上に4本の端子を平行に所定間隔離開させて接続し、外側の2本を電流供給用の端子とし、内側の2本を電圧検出用の端子とし、それぞれ、電流源と電圧計に接続した。電流 I を $-1\text{mA} \sim +1\text{mA}$ の範囲で掃引し、電圧 V を測定し、抵抗 R を求め、次式により、導電率 σ を算出した。

$$\sigma = (R \times A / l)^{-1}$$

但し、 l は2本の電圧検出用端子間の距離、 A は電流の方向と垂直な面で切った焼結体の断面積である。

【0024】次に、負極の形成は、以下の方法により行なった。高純度化学(株)製の純度99.9%、粒径約 $1\mu\text{m}$ の結晶質ケイ素粉末90重量部と、ポリフッ化ビニリデンの n -メチル-2-ピロリドン溶液(14wt%)70重量部を混合し、均一な塗液とした。この塗液を集電体の銅箔上に塗布後、 80°C で20分乾燥した後、 $20 \times 40\text{mm}$ に打ち抜き、この塗膜を窒素雰囲気下 800°C で3時間焼成し、集電体と一体化した負極とした。

【0025】電解液はプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを 1mol/L 溶解したものをを用いた。上記の正極と負極とを、ポリエチレン多孔膜からなるセパレータを介して積層し、電池缶に收容後、上記電解液を注入して密封して電池セルを作製した。

【0026】この電池セルを室温で一昼夜放置した後、充放電試験を行ったところ、この電池セルの1サイクル目の放電容量は 55mAh で、50サイクル目の容量保持率 $\{=(50\text{サイクル目の放電容量}/1\text{サイクル目の放電容量}) \times 100\}$ は90%であった。

【0027】実施例2、実施例1の塗液に空孔形成剤として直径 $5\mu\text{m}$ の球状ポリメチルメタクリレート3重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法により正極を調製し、空孔率43%の LiCoO_2 の焼結体からなる正極を得た。これを正極とし、実施例1と同様の方法により電池セルを構成し、充放電試験を行なった。

【0028】 LiCoO_2 の焼結体の焼成前後の収縮率は約7%、導電率は 5mS/cm であった。さらに、この電池セルの1サイクル目の放電容量は 60mAh 、50サイクル目の容量保持率は90%であった。 *

*【0029】比較例1、実施例1において、大気雰囲気下 900°C で3時間焼成して、厚さ $300\mu\text{m} \pm 3\%$ 、空孔率43%の LiCoO_2 の焼結体を作製し、これを正極とした以外は実施例と同様にして電池セルを構成し、充放電試験を行った。この焼結体の焼成前後の収縮率は約2%、導電率は 0.04mS/cm であった。さらに、この電池セルの1サイクル目の放電容量は 60mAh 、50サイクル目の容量保持率は10%であった。

【0030】比較例2、 LiCoO_2 粉末100重量部に対し、成型助剤としてポリエチレン粉末10重量部を添加し、金型に充填してプレスし、縦 $20 \times$ 横 40mm の成型体を調製しようとしたが、粉末を均一に充填できず、成型体が調製できなかった。

【0031】以上の結果より、導電率の高い焼結体ほど、焼成前後の収縮率が大いことから、焼結体を構成する一次粒子間の結着がより進行し、一次粒子間の結着力が高まっていることがわかる。また、導電率の高い焼結体ほど、容量保持率が高い結果が得られた。これは、充放電に伴い電極が膨張・収縮を繰り返しても、一次粒子間の高い結着力により、一次粒子の脱落や電極の崩壊が抑制されたものと考えられる。しかも、焼結体を用いているため、活物質の充填密度が高く、単位体積当りの容量が高い。

【0032】

【発明の効果】以上、述べたように、本発明の正極は、リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質の焼結体であって、空孔率が15~60%、かつ、導電率が 0.1mS/cm 以上であるので、電池の内部抵抗を低減でき、高容量でサイクル特性に優れた非水系二次電池を提供できる。

【0033】また、本発明の製造方法は、リチウム遷移金属酸化物からなる正極材料を含む塗膜を焼成して焼結体を形成するようにしたので、厚さや密度の均一な正極を形成でき、サイクル特性に優れるとともに、高容量を与え、より大面積の正極を提供できる。

【0034】また、本発明の製造方法は、空孔形成剤を含む塗膜を焼成するようにしたので、イオンの濃度分極を抑制できるため、電池の内部抵抗を低減できる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年8月4日(2000.8.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質

の焼結体であって、空孔率が15~60%、導電率が 0.1mS/cm 以上であり、面積が $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 以上である非水系二次電池用正極。

【請求項2】 a) リチウム遷移金属酸化物粉末からなる正極材料にバインダー及び溶剤とを加えて塗液を調整する工程と、

b) 上記塗液を基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を調整する工程と、

c) 上記塗膜を大気雰囲気下で焼成して、正極材料を焼結させる工程とを含む請求項1記載の非水系二次電池用正極の製造方法。

【請求項3】 上記塗液を調整する工程において、熱分解して空孔を付与する空孔形成剤を加える請求項2記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち、本発明の正極は、リチウム遷移金属酸化物からなる多孔質の焼結体であって、空孔率が15～60%、導電率が0.1mS/cm以上であり、面積が20mm×20mm以上であることを特徴とする。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 AA08 BA01
BA03 BB03 BB04 BB11 BB12
BC04 BD00 BD03
5H014 AA02 BB01 BB03 BB06 BB08
CC04 EE01 EE10 HH02 HH04
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ14 AK03
AL06 AL12 AN03 AN06 AM16
BJ04 BJ12 CJ02 CJ08 CJ12
CJ22 CJ28 DJ08 DJ13 EJ12
HJ09 HJ20